

W1116-01

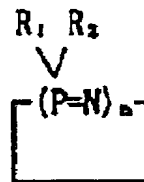
FLAME RETARDANT OIL

Patent number: JP4198189
Publication date: 1992-07-17
Inventor: KURACHI IKUO; others: 02
Applicant: BRIDGESTONE CORP
Classification:
- international: C07F9/6581; C09K5/00; C09K21/12; C10M105/74;
H01B3/20
- european:
Application number: JP19900325318 19901129
Priority number(s):

Abstract of JP4198189

PURPOSE: To obtain a phosphazene oil, composed of a mixture of specific phosphonitrile ring compounds, having a low vapor pressure, a high dielectric constant and chemically stabilized characteristics, excellent in flame retardancy and useful as electrical insulating oils, power transmission oils, vacuum oils, mold release agents, etc.

CONSTITUTION: A flame retardant oil which is a mixture of phosphonitrile ring compounds having a molecular structure expressed by the formula (n is 3-15; R1 and R2 are aromatic compound derivative). The content of the compounds in which the number (n) of P=N bond units in the aforementioned compounds is 1-90% mol fraction based on the above-mentioned mixture and the content of the compounds in which (n) is 7 is $\geq 1\%$ expressed in terms of mol fraction in the mixture.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-198189 Ref. 5

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月17日

C 07 F 9/6581
 C 09 K 5/00
 21/12
 C 10 M 105/74
 H 01 B 3/20
 // C 10 N 30:00
 40:06
 40:08
 40:16
 40:36

Z

P

Z

7106-4H
 8930-4H
 8318-4H
 8217-4H
 9059-5G
 8217-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 難燃性油

⑯ 特 願 平2-325318

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 倉 地 育 夫 東京都板橋区上板橋3-1-1-526
 ⑱ 発 明 者 梶 原 鳴 雪 愛知県名古屋市名東区西山台117
 ⑱ 発 明 者 斎 藤 翼 埼玉県所沢市上新井1265-2
 ⑲ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 青 麻 昌二

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性油

2. 特許請求の範囲

分子構造が $\begin{array}{c} R_1, R_2 \\ \vee \\ (P=N)_n \end{array}$ ($n = 3 \sim 15$)

で表されるホスフォニトリル環化合物の混合体であって、その化合物のP原子上の側鎖基の R_1 及び R_2 は芳香族化合物誘導体であり、さらに該化合物の $P=N$ 結合単位の数 n が3である化合物の含量が混合体中のモル分率で1~90%で、かつ n が7である化合物の含量が混合体中のモル分率で1%以上であることを特徴とする難燃性油。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、蒸気圧が低く高い誘電率を有し化学的に安定した特性を有する難燃性に優れたホスファゼンオイルに関するもので、コンデンサーオイル、変圧器用オイル、ケーブルオイル、電気粘性

流体用オイルなどの電気絶縁油、潤滑オイル、ブレーキオイル、ポンプオイルなどの動力伝達油、真空オイル、離型剤、各種熱媒及び樹脂添加剤などに用いられる。

〔従来の技術〕

従来より高温耐久性や難燃性が要求される電気絶縁油、動力伝達油及び熱媒などの用途には、主鎖がSi-O結合で構成される通称シリコンオイルが多く使われているが、近年これらの分野では、シリコンオイルよりもさらに高性能なオイルへの要求が高まっている。例えば、難燃オイルでは不十分で不燃性が求められる分野、一層低い蒸気圧の要求される分野、あるいはさらに高い誘電率が要求される電気絶縁オイルの分野など、従来のシリコンオイルでは達成不可能な性能が要求される用途が広がっている。

このような問題を解決するために、主成分が $P=N$ 結合で構成される環状化合物でありP原子上の置換基がフルオロアルコキシ基であるホスファゼンオイルに関する発明が開示された(特開昭62

-265394)。この発明のオイルは難燃性であり、蒸気圧も低く高誘電率であるなど従来のシリコンオイルにはない特徴を有しており有望なオイルである反面、高温で転移反応を起こし易く耐熱性が劣り、さらに加水分解性があり長期耐久性が十分でないという欠点があるため、その用途は限られ、上記の問題が解決されたとは言い難い現状である。

〔発明が解決しようとする課題〕

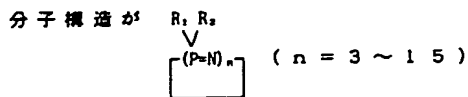
本発明は、上記ホスファゼンオイルの特徴である難燃性、低揮発性、高誘電率を保持し、しかも従来のホスファゼンオイルの欠点である耐熱性及び長期耐久性に優れたオイルを与える。すなわち従来のホスファゼンオイルに比べて転移反応の生じる温度が高く、加水分解性の著しく改良されたP=N結合単位で構成された環状化合物（以下ホスフォニトリル環化合物という）の混合体からなる難燃性油を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

ホスファゼン誘導体の優れた難燃性に着目し耐

進んでいない。又このような大員化合物を選択的に得ることは経済的に効率が悪いので、あまり関心を持たれていない。

発明者らはこの芳香族系側鎖基を有する化合物の優れた耐熱性及び耐水性に着目し、これらの化合物の優れた特性を保持し、かつ効率よく流動点もしくは融点の低い混合体（オイル）を得る方法について鋭意検討の結果本発明を完成するに至った。すなわち、



で表されるホスフォニトリル環化合物の混合体であって、その化合物のP原子上の側鎖基のR₁及びR₂は芳香族化合物誘導体であり、さらに該化合物のP=N結合単位の数nが3である化合物の含量が混合体中のモル分率で1～90%で、かつnが7である化合物の含量が混合体中のモル分率で1%以上である混合体によって、難燃性があり、揮発性が低く、かつ高誘電率で、しかも耐熱性に優

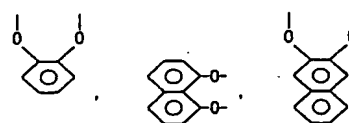
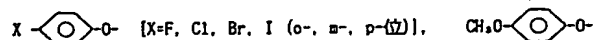
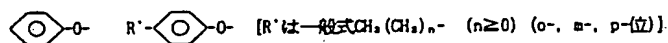
久性に優れたオイルを合成する研究は種々なされており、特にホスフォニトリル環化合物の研究が活発に行われ多くの知見が得られてきた。すなわちホスフォニトリル環骨格を有する化合物で、室温において流動性を示すオイルとしては、脂肪族アルコキシ基を側鎖基とするものが知られていたが、これらの化合物は一般的に高温で転移反応が起こり易く耐加水分解性が劣ることが知られている。一方フェノキシ基などの芳香族アルコキシ基を有するホスフォニトリル環化合物は、公知のように高温での安定性や耐加水分解性は優れているものの、一般に融点が高く室温では固体であるか又は流動性を示さないため、目的とするオイルが得られない。

ただP=N結合単位の数n=7（7量体）のみのホスフォニトリル環化合物の物性に関しては液状であることが知られている（Chem. Ind., p1032 [1965]）が、ホスフォニトリル環化合物においては、7量体だけを選択的に合成すること、あるいは7量体の精密な分離精製が難しく、研究は余り

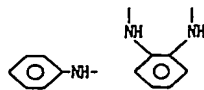
れ、さらに加水分解性の著しく改良された難燃性油が得られることを知見した。

本発明におけるホスフォニトリル環化合物のP原子上の側鎖基は芳香族化合物誘導体である。

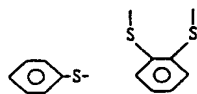
芳香族側鎖基とは、一般に芳香族環を有する化合物から誘導される基であり、



などの芳香族環に官能基として水酸基を有する化合物から誘導される基、あるいは、



などの芳香族環に官能基としてアミノ基を有する化合物から誘導される基、あるいは、



などの芳香族環に官能基としてメルカプト基を有する化合物から誘導される基などである。ホスフォニトリル環の側鎖基の組み合わせとしては、必ずしも単一の基で構成されていなくても良く、これらの中から複数選ばれた組み合わせでも良い。耐熱性、耐加水分解性などを考慮すると、アルコキシ基を有する化合物から誘導される基から選ばれるのが好ましい。

本発明の難燃性油は上記環化合物の $P = N$ 結合単位の数 n が 3 (3 量体) から 15 (15 量体) の化合物の混合体であって、 n が 3 である化合物の含量が混合体中のモル分率で 1 ~ 90 %、好ましくは 1 ~ 85 % であり、かつ n が 7 である化合物の含量が混合体中のモル分率で 1 % 以上、好ましくは 5 % 以上であるものが用いられる。なお n が 3 である化合物の含量がモル分率で 90 % を越えるか、もしくは n が 7 である化合物の含量がモ

族化合物もしくは $C_6H_5NH_2$ のような芳香族アミンなどの、 P 原子上のハロゲン原子と求核置換し得る芳香族化合物と、アニリンなどのアミン類、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの塩基受容体化合物との混合による方法を挙げることができる。

本発明におけるホスフォニトリル環化合物は一般にこのようにして合成されるが、置換反応を主体とする合成方法には特に限定しない。また環状骨格中の n の数が 3 であるホスフォニトリル環化合物を混合体中のモル分率で 1 ~ 90 %、かつまた環状骨格中の n の数が 7 であるホスフォニトリル環化合物を混合体中のモル分率で 1 % 以上含んでいる混合体の調製方法に関しては、置換反応を行う前の原料であるハロゲン化ホスフォニトリル環化合物における 3 量体及び 7 量体の含量を目的とする混合体に合わせた後置換反応を行い油状物質を得る方法、あるいは置換反応を行った後 2 種以上の環化合物を配合し油状物質を得る方法などが考えられるが、本発明は、いずれの方法でもそ

ル分率で 1 % 未満の場合は、室温でオイル状とならないことがあり好ましくない。

本発明の難燃性油の合成法において、該ホスフォニトリル環化合物の P 原子上の芳香族化合物誘導体がフェノキシ基、アルキルフェノキシ基などである場合の混合体の合成法を例示すれば、ハロゲン原子を含む 3 量体、4 量体、 n 量体の化合物を、たとえば C_6H_5ONa 、 $CH_3C_6H_4ONa$ のような求核試薬で置換して得ることができる。

すなわち、 $(PNF_3)_3$ 、 $(PNF_3)_4$ 、 $(PNF_3)_n$ ($n \leq 15$) 等の側鎖基が F 原子の 3 量体、4 量体、 n 量体の化合物、 $(PNCI_3)_3$ 、 $(PNCI_3)_4$ 、 $(PNCI_3)_n$ ($n \leq 15$) 等の側鎖基が Cl 原子の 3 量体、4 量体、 n 量体の化合物、 $(PNBr_3)_3$ 、 $(PNBr_3)_4$ 、 $(PNBr_3)_n$ ($n \leq 15$) 等の側鎖基が Br 原子の 3 量体、4 量体、 n 量体の化合物、 $(PNI_3)_3$ 、 $(PNI_3)_4$ 、 $(PNI_3)_n$ ($n \leq 15$) の側鎖基が I 原子の 3 量体、4 量体、 n 量体の環化合物のハロゲン原子と C_6H_5ONa 、 $CH_3C_6H_4ONa$ 、 $(C_6H_5O)_2Ca$ のような芳香族有機化合物の金属塩との反応、 C_6H_5OH のような水酸基を有する芳香

の目的が達成される。ハロゲン化ホスフォニトリル環化合物の合成において、単一の環状化合物を合成する方法は一般に難しく経済的ではないことを考えると、好ましくは置換反応前の混合比は油状物質に近い方法が選択される。

次に参考例、実施例、比較例を用いて説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【参考例】

(クロロホスフォニトリル環化合物の合成方法)

斉藤肇、梶原鳴雪：工業化学雑誌 66, 618 (1963) に準拠して、 PCl_3 をテトラクロロエタンに溶解した溶液中大過剰の NH_4Cl を添加し 130 °C 以上に加熱した。反応終了後反応液を濾過し、未反応の NH_4Cl を分離した。濾液を蒸留した後、残部を石油エーテルで処理し、ホスフォニトリル環化合物の混合体を得た。

【実施例 1】

フェノール 24 g を THF (テトラヒドロフラン) に溶解し、これに金属 Na 5.8 g を加入ナトリウムフェノキシドを合成した。この溶液に前記参考例で

得たクロロホスフオニトリル環化合物10gを含むTHF溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後THFの沸点付近の温度に加熱し、1時間還流した。反応終了後THFを留去し、エーテルと希水酸化ナトリウム水溶液を用いて洗浄した。洗浄後エーテル抽出を行いホスフオニトリル環混合体を含むエーテル溶液を塩化カルシウムで乾燥した。1昼夜乾燥後エーテルを除去すると難燃性油が得られた。

得られた難燃性油の成分は下記に示すようなホスフオニトリル環化合物の混合体であり、第1表に示すように、室温で液状で優れた電気絶縁性、高い誘電率を示した。

[(C ₆ H ₅ O) ₂ PN] ₂	45%	[(C ₆ H ₅ O) ₂ PN] ₂	1%
[(C ₆ H ₅ O) ₂ PN] ₂	15%	[(C ₆ H ₅ O) ₂ PN] ₂	25%
[(C ₆ H ₅ O) ₂ PN] ₂	12%	8量体以上	2%

第1図は実施例1のオイルと比較例2のオイルの耐熱性をTGA(熱重量分析)により測定した結果を示したもので、横軸は温度(℃)、縦軸は重量減少率を示し、線Aは実施例1のデータ、線Bは比較例2のデータである。実施例1のオイル

[比較例1]

参考例により得られたホスフオニトリル環化合物を真空蒸留を行い精製した。蒸留条件は120℃/100mmHgであった。蒸留精製して得られた化合物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、3量体が95%以上含まれていた。またP-NMRにより5量体以上の化合物は含まれていないことが確認された。この化合物を実施例1と同様の反応により塩素をフェノキシ基で置換した。得られた化合物は第1表に示すように室温で固体であった。

[比較例2]

脂肪族側鎖のみを有するホスフオニトリル環化合物として大塚化学製ホスファロールNF46([(H(CF₂CF₂))₂CH₂O)₂(CF₂CF₂CH₂O)₂)(PN)₂を用いた。

この化合物は第1表及び第1図に示すように、耐熱性の極めて良くないものである。

[発明の効果]

本発明の難燃性油は従来知られていたホスファ

ゼンオイルの欠点であった耐熱性及び耐加水分解性を大幅に改良したもので、しかもホスファゼンオイルの特徴である優れた難燃性、極めて低い蒸気圧、優れた電気絶縁性、高い誘電率、ゴムや樹脂などとの低い相互作用、潤滑性などの特性を有しており、しかも低毒性であるため、変圧器用、コンデンサー用、ケーブル用及び電気粘性流体用などの電気絶縁オイル、潤滑オイル、ブレーキオイル及びポンプオイルなどの動力伝達オイル、真空オイル、離型剤、各種熱媒あるいは樹脂などの難燃性改良用の添加剤などに広くしかも好適に応用される。

第1表

	実施例1	比較例1	比較例2
構造	芳香族側鎖基 3-7量体混合体	芳香族側鎖基 主成分3量体 (95%以上)	脂肪族側鎖基
TGAにおける 重量減少開始温度	175℃	180℃	120℃
室温での性状	液体 (79cp:40℃)	固体 (m.p.105℃)	液体 (83cp:40℃)
電気抵抗 Ωcm	1.2×10 ¹³	>10 ¹⁴	1.1×10 ¹³
比誘電率(100Hz)	10.1	-	6.1
各特性値は以下のように測定した。 (1) 熱重量分析(TGA):真空理工製TGD-7000を使用し、Ar雰囲気 下昇温速度5℃/分 (2) 粘度:レオメトリックスファーマーイースト製レオメトリックスダイ ナミックスペクトロメーターを使用 (3) 電気抵抗:御アドバンテスト製、絶縁抵抗計TR8601並びに液体抵抗 用セルTR44を使用 (4) 誘電率:東京エレクトロン製RLC DigibridgeGR1689Mを使用し、 発信周波数100Hzで測定			

センオイルの欠点であった耐熱性及び耐加水分解性を大幅に改良したもので、しかもホスファゼンオイルの特徴である優れた難燃性、極めて低い蒸気圧、優れた電気絶縁性、高い誘電率、ゴムや樹脂などとの低い相互作用、潤滑性などの特性を有しており、しかも低毒性であるため、変圧器用、コンデンサー用、ケーブル用及び電気粘性流体用などの電気絶縁オイル、潤滑オイル、ブレーキオイル及びポンプオイルなどの動力伝達オイル、真空オイル、離型剤、各種熱媒あるいは樹脂などの難燃性改良用の添加剤などに広くしかも好適に応用される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1のオイルと比較例2のオイルの耐熱性をTGA(熱重量分析)により測定した結果を示したもので、横軸は温度(℃)、縦軸は重量減少率を示し、線Aは実施例1のデータ、線Bは比較例2のデータである。

代理人 弁理士 青麻昌二

第 1 図

